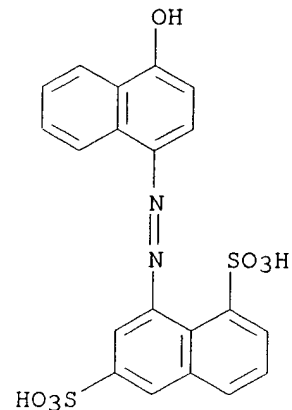
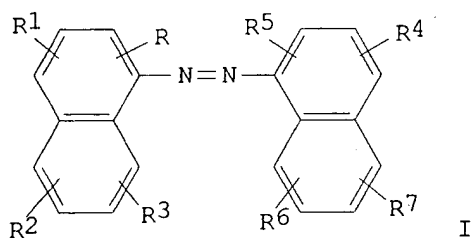


ACCESSION NUMBER: 1984:425140 HCAPLUS
 DOCUMENT NUMBER: 101:25140
 TITLE: Recording solutions
 PATENT ASSIGNEE(S): Canon K. K., Japan
 SOURCE: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 7 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DOCUMENT TYPE: Patent
 LANGUAGE: Japanese
 FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1
 PATENT INFORMATION:

| PATENT NO. | KIND | DATE | APPLICATION NO. | DATE |
|-------------|------|----------|-----------------|----------|
| JP 58176260 | A2 | 19831015 | JP 1982-57985 | 19820409 |

PRIORITY APPLN. INFO.:

JP 1982-57985



AB The recording solns. contain compds. I [R, R1, R2, R3 = H, halogen, OH, NO2, Me, OMe, SO3R8; R4, R5, R6, R7 = H, OH, SO3R8; ≥1 substituent of R4-7 is OH; R8 = alkali metal, (substituted) ammonium, amine moiety] are claimed. The solns. for ink-jet recording containing I have excellent and well-balanced recording properties, storage stability, dissoln. stability in liquid solvents, and setting properties on printing paper, and give printed letters showing excellent weatherability, light resistance, water resistance, and alc. resistance. Thus, a SiO2 layer was laminated onto an alumina plate by sputtering; a HfB2 resistance-heating layer was laminated on the SiO2 layer to give a resistance-heating pattern by selective etching, where a SiO2 protective layer was laminated to give an elec. heat exchanger. A glass plate was connected with the exchanger so that its grooves agreed with the resistance-heating body to give a recording head. Sep., I (R6 = 8-OH; R7 = 6-SO3Na; R and R1-5 = H) [90333-47-4] 3, diethylene glycol 25, N-methyl-2-pyrrolidinone 20, and H2O 52 parts were mixed and dissolved to give a solution, which was used with the above recording head to five 150 h of continuous recording.

IT 90333-45-2

RL: USES (Uses)

(inks, jet-printing, storage-stable, for continuous use)

RN 90333-45-2 HCAPLUS

CN 1,6-Naphthalenedisulfonic acid, 8-[(4-hydroxy-1-naphthalenyl)azo]-,
 monopotassium monosodium salt (9CI) (CA INDEX NAME)

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—176260

⑪ Int. Cl.³
C 09 D 11/00
11/16

識別記号
1 0 1

庁内整理番号
6770—4 J
6770—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)10月15日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 記録液

⑮ 特 願 昭57—57985

⑯ 出 願 昭57(1982)4月9日

⑰ 発 明 者 小池祥司
東京都大田区下丸子3丁目30番
2号キャノン株式会社内

⑱ 発 明 者 横山靖正
東京都大田区下丸子3丁目30番
2号キャノン株式会社内

⑲ 発 明 者 荒井一栄
東京都大田区下丸子3丁目30番
2号キャノン株式会社内

⑳ 発 明 者 小林正恒

東京都大田区下丸子3丁目30番
2号キャノン株式会社内

㉑ 発 明 者 佐藤知子

東京都大田区下丸子3丁目30番
2号キャノン株式会社内

㉒ 発 明 者 栄田毅

東京都大田区下丸子3丁目30番
2号キャノン株式会社内

㉓ 出 願 人 キャノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番
2号

㉔ 代 理 人 弁理士 若林忠

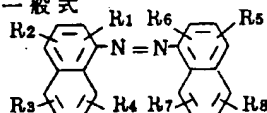
明 細 書

1. 発明の名称

記録液

2. 特許請求の範囲

1. 下記一般式



で表わされる化合物を含有することを特徴とする記録液。

但し、式中、R₁、R₂、R₃およびR₄はそれぞれ独立して水素、ハロゲン原子、OH基、SO₃M基、NO₂基、CH₃基またはOCH₃基を表わし、R₅、R₆、R₇およびR₈はそれぞれ水素、OH基またはSO₃M基を表わすが、その少なくとも一つはOH基を表わし、Mはアルカリ金属、アンモニウムおよびアミン類から選ばれる塩基である。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、筆記用具あるいは記録ヘッドのオリフィスから液滴を飛翔させて記録を行うイン

クジェット方式、特に熱エネルギーを利用するインクジェット方式に使用するのに好適な記録液に関する。

従来から紙などの記録部材に記録を行う筆記用具（万年筆・フェルトペン等）には、インクとして各種の染料を水またはその他の有機溶剤に溶解させたものが使用されている。

また、ピエゾ振動子による振動あるいは高電圧印加による静電引力などにより、記録ヘッド内の液体を吐出させて記録を行なう所謂インクジェット方式に於いても、各種染料を水または有機溶剤などに溶解させたインクを使用することが知られている。しかし、一般の文具用のインクに比べるとインクジェット用のインクには、多くの特性で一層厳格な条件が要求される。

インクジェット記録法は、騒音の発生が少なく、普通紙に対して特別の定着処理を要することなく、高速記録あるいはカラー記録が行なえるものであり、種々のタイプのものが活発に研究されている。

この種の記録方式では、いずれにおいても使用されるインクの特性として、粘度、表面張力等の物性値が適正な範囲にあること、溶解物の溶解安定性が高く微細なオリフィスを目詰りさせないこと、充分に高い濃度の記録画像を与えること、保存中に物性値の変化あるいは固形分の析出が生じないことなどが要求される。更に上記の特性に加え、記録部材の種類に制限されずに記録が行なえること、定着速度が大きいこと、耐水性、耐溶剤性（特に耐アルコール性）、耐摩耗性に優れていること、解像度に優れた画像を与えることなどの性質も要求されている。

インクジェット記録法の中でも、例えば特開昭54-51837号に開示された方法は、熱エネルギーを作用させて液滴吐出の原動力を得るという点に於いて他の方法とは大きく異なっている。すなわち、この方法に於いては、供給記録信号に応じて記録ヘッド部に熱エネルギーを発生させ、該熱エネルギーの作用を受けた記録液に気泡の発生、生長、消滅が瞬時に生じ、

それに伴う記録液の圧力エネルギーの変化によつて記録ヘッド部先端のオリフィスから液滴を飛翔させて記録を行う。この記録方法は所謂オンデマンド方式の記録に対して極めて有効であることに加え、記録ヘッド部を高密度マルチオリフィス化して、フルラインタイプの記録操作が容易に実現できるため、高解像度の画像を高速で得られるという利点を有している。

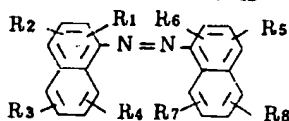
しかしながら、この記録方法に於いては熱エネルギーが記録液に対して直接加えられ、特に気泡発生部に於いては瞬時的には250℃を超える温度に達する。したがつて、長時間に亘る連続記録性あるいは長期間の記録休止後の吐出安定性を満足させるための記録液特性としては、前記一般的なインクジェット用インク特性に加え、特に熱的に溶解安定性が高くオリフィスの目詰りを生じないこと、熱的にインクの色調に変化が生じないことなどの他の特性が加重して要求される。しかし、これら全ての特性を満たす記録液は従来知られていなかった。

本発明の目的は、フェルトペンなどの筆記用具用およびインクジェット記録用の記録液を提供することにある。

本発明の他の目的は、特に熱エネルギーを利用するインクジェット記録用の記録液で、記録ヘッドの寿命を延ばしかつ長時間に亘る記録安定性の高い記録液を提供することにある。

上記および他の目的は以下の本発明によつて達成される。

すなわち本発明は、下記的一般式



で表わされる化合物を含有することを特徴とする記録液である。

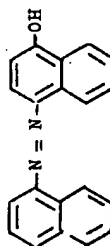
但し、式中、R1、R2、R3およびR4はそれぞれ独立して水素、ハロゲン原子、OH基、SO₃M基、NO₂基、CH₃基またはOCH₃基を表わし、R5、R6、R7およびR8はそれぞれ水素、OH基またはSO₃M基を表わすが、その

少なくとも一つはOH基を表わし、Mはアルカリ金属、アンモニウムおよびアミン類から選ばれる塩基である。

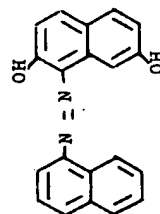
本発明の記録液に含有される前記一般式の化合物（染料）は、記録液液媒に対して一般に10重量%以上の溶解性を有し、また低温（-30℃程度）での溶解安定性も高い。さらに該化合物は分子内にアゾ結合（-N=N-）を有するため、記録液が記録ヘッド内の熱作用部において瞬時的に250℃を超える高温に曝され該化合物が分解したとしても、主にアゾ結合部分で切断が生ずるものと推定される。そして、たとえ分解が生じたとしても、該化合物からの分解生成物自体が比較的安定であり、かつその多くが-SO₃M基あるいは-OH基などの親水性の大きい基を有しているため、依然として記録液に対して大きな溶解性を有している。このため長期に亘る連続記録においても記録ヘッド部内に沈積物を生ずることなく安定した記録が可能になる。もちろん、耐候性、耐オゾン性、印字

物の耐水性、耐アルコール性、さらには毒性等の筆記用具あるいはインクジェットインク用の染料に要求される他の性能についても十分なものである。

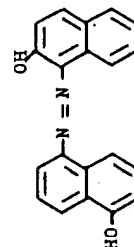
本発明の記録液に含有される前記一般式の化合物としては、具体的には以下のような化学構造の染料があげられる。



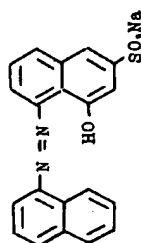
No. 2



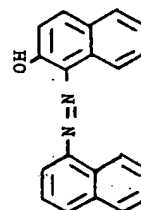
版4



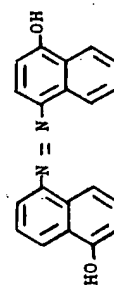
版 6



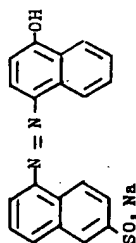
版 /



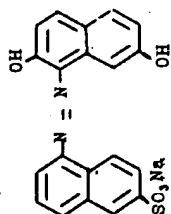
№ 3



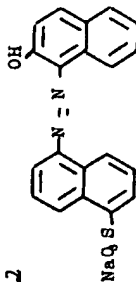
165



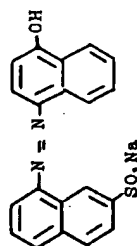
瓶子



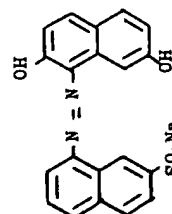
10/15



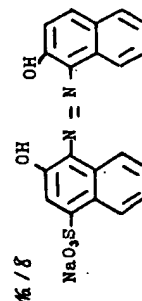
版/2



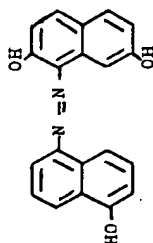
版 14



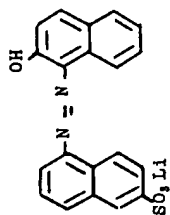
版 16



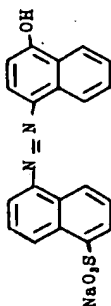
版/8



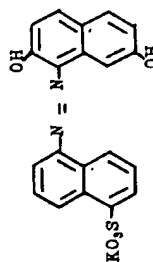
版 7



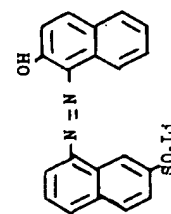
№ 9



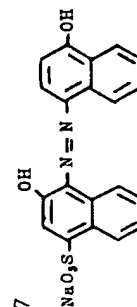
116



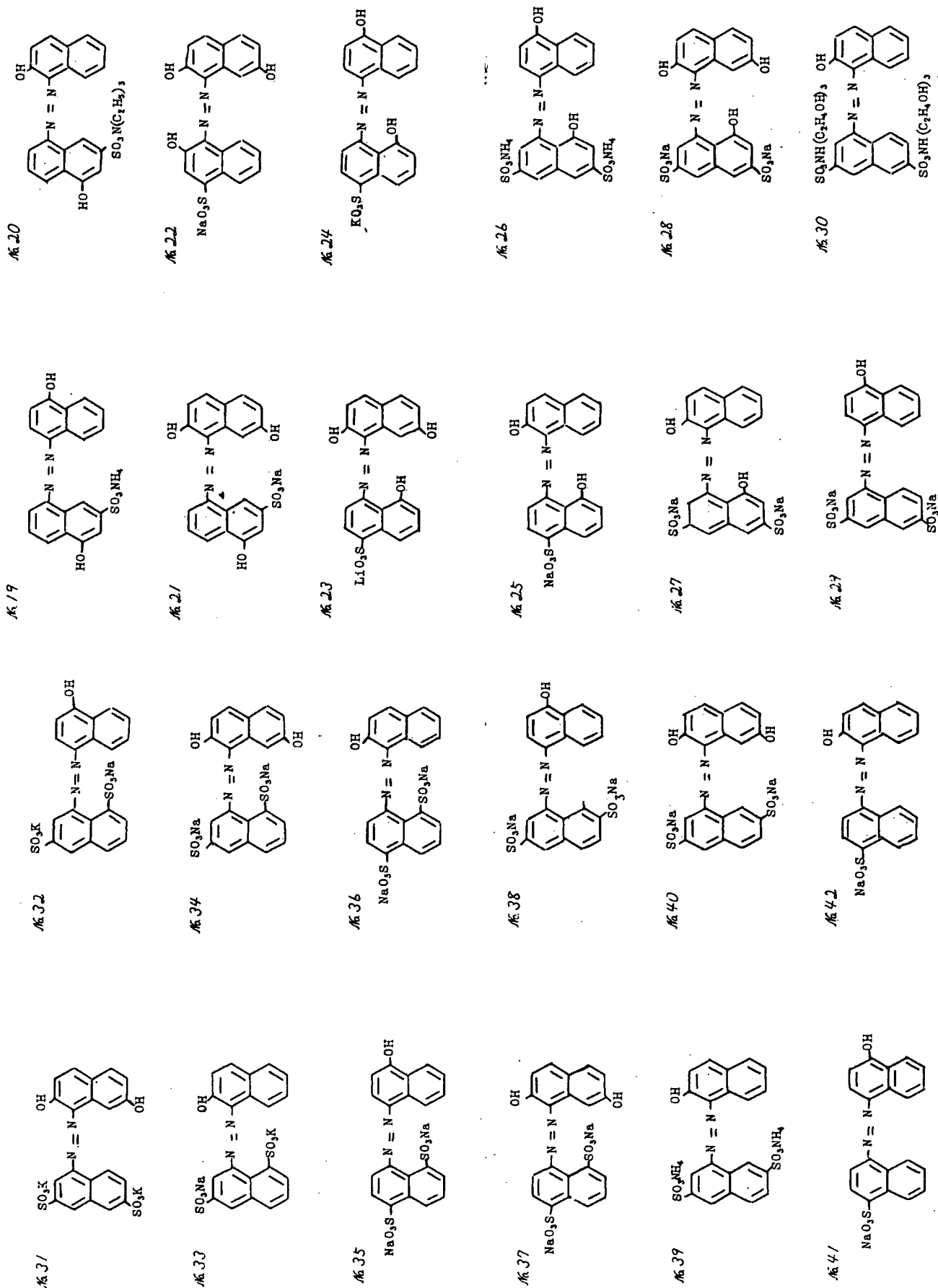
1613

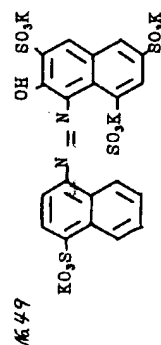
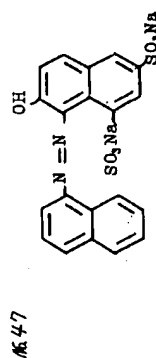
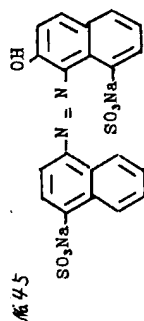
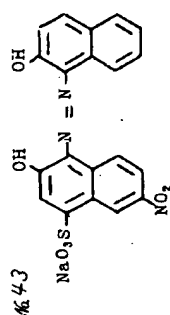
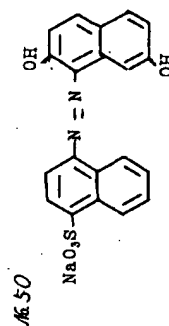
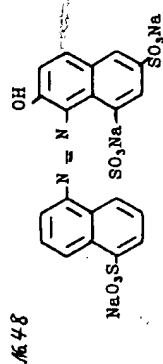
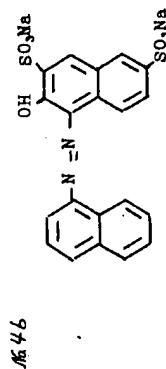
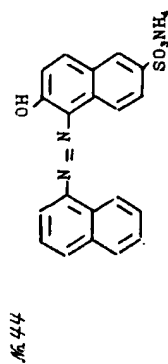


No. 15



17





これら化合物のスルホン酸基と結合してスルホン酸塩を形成する塩基としては、より具体的には Na^+ , K^+ , Li^+ , Cs^+ などのアルカリ金属カチオン、 NH_4^+ , $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3^+$ などの第四級アンモニウムカチオンおよび $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ などのアミン類があげられる。

本発明の記録液においては、これら染料が、記録液に対して通常 0.5～20 重量%、好ましくは 0.5～15 重量%、より好ましくは 1～10 重量% の濃度で用いられる。該染料はもちろん単独で若しくは 2 種以上を組合わせて、あるいは該染料を必須成分として他に他の直接染料、酸性染料などの各種染料を併用して使用することができる。

本発明の記録液を組成するための液媒体成分としては、水あるいは水と水溶性の各種有機溶剤との混合物が使用される。水溶性の有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、sec

-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数 1～4 のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトンアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；*N*-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の含窒素複素環式ケトン類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が 2～6 個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；グリセリン；エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多

価アルコールの低級アルキルエーテル類等があげられる。

これらの多くの水溶性有機溶剤の中でも、多価アルコールのジエチレングリコール、多価アルコールの低級アルキルエーテルのトリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等は、好ましいものである。

記録液中の上記水溶性有機溶剤の含有量は、一般には記録液全重量に対して重量パーセントで5〜75%、好ましくは10〜80%、より好ましくは20〜50%の範囲内とされる。

この様な成分から調合される本発明の記録液は、筆記用具の記録液あるいは所謂インクジェット記録用の記録液としてそれ自体で記録特性（信号応答性、液滴形成の安定性、吐出安定性、長時間の連続記録性、長期間の記録休止後の吐出安定性）保存安定性、記録剤の溶解安定性、記録部材への定着性、あるいは記録画像の耐光性、耐候性、耐水性、耐アルコール性等のいずれもバランスのとれた優れたものである。そし

材との親和性等を考慮して物性値を調整する必要がある。

本発明を以下の実施例で更に詳細に説明する。

実施例 1

熱エネルギーの作用によりインクを飛翔させるインクジェット記録用の記録ヘッドを以下のようにして作成した。まずアルミナ基板上に SiO_2 層（下部層）をスパッタリングにより $5\mu\text{m}$ 厚に形成し、続いて発熱抵抗層として HfB_2 を 1000\AA 厚に、さらにアルミニウムを電極として 3000\AA 厚に積層した後、選択エッチングによつて $50\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ の発熱抵抗体パターンを形成した。次に SiO_2 層をスパッタリングにより 3500\AA 厚に保護層（上部層）として積層して基板上に電気・熱変換体を形成した後、幅 $50\mu\text{m} \times$ 深さ $50\mu\text{m}$ の溝を刻んだガラス板を溝と発熱抵抗体が合致するように接合した。引続いて発熱抵抗体の先端とオリフィスの距離が $250\mu\text{m}$ になるようオリフィス端面を研磨して記録ヘッドを作成した。

てこの様な特性を更に改良するために、従来から知られている各種添加剤を更に添加含有させても良い。

このような添加剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、セルロース類、水溶性樹脂等の粘度調整剤；カチオン、アニオン或いはノニオン系の各種界面活性剤；ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の表面張力調整剤；緩衝剤によるpH調整剤等をあげることができる。

記録液を帯電するタイプの記録方法に使用される記録液を調整するためには、塩化リチウム、塩化アンモニウム、塩化ナトリウム等の無機塩類等の比抵抗調整剤が使用される。また吐出オリフィス先端での保水性向上剤として尿素、チオ尿素が好適に使用される。尚、熱エネルギーの作用によつて記録液を吐出させるタイプの場合には、熱的な物性値（例えば、比熱、熱膨脹係数、熱伝導率等）が調整されることもある。

本発明の記録液を所謂筆記用具の記録液として利用する際には、粘度、種々の材質の記録部

一方、記録液は、前出の $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ の化学構造式を有する染料を用いて、下記の配合にしたがつて作成した。

| 構造式 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ の染料 | 3重量部 |
|--|------|
| ジエチレングリコール | 25 |
| N-メチル-2-ピロリドン | 20 |
| 水 | 52 |

上記の配合各成分は、容器の中で充分混合溶解し、孔径 1μ のテフロンフィルターで加圧ろ過した後、真空ポンプを用いて脱気処理して記録液とした。

この記録液を前記の記録ヘッドに供給し、連続印字試験を実施した。記録ヘッドへは $10\mu\text{sec}$ 40V の矩形電圧パルス印字信号を $500\mu\text{sec}$ の周期で連続的に加えた。この結果、該記録液は150時間の連続記録に十分耐え得るものであった。

実施例 2-2/

染料の種類および染料の配合量を代えたことを除き実施例1と同様にして記録液を作成した。

表

1

これら記録液を用いて実施例1と同様な150時間の連続印字試験を実施した。但し、印字信号は350μsecの周期で加えた。これら試験における耐久時間を表1に示す。なお、耐久時間はインクの飛翔が不安定になり、パルス信号に応じた記録ができなくなり始めた時間をもつて耐久時間とした。

| 実施例 番号 | 染料 % | 配合量 (重量部) | 耐久時間 (hr) |
|-----------|---------|--------------|--------------|
| 2 | 2 | 4 | 130 |
| 3 | 4 | 4 | 135 |
| 4 | 7 | 4 | 135 |
| 5 | 9 | 4 | 135 |
| 6 | 13 | 5 | 125 |
| 7 | 16 | 5 | 130 |
| 8 | 19 | 5 | 115 |
| 9 | 20 | 4 | 140 |
| 10 | 25 | 4 | 150< |
| 11 | 26 | 4 | 135 |
| 12 | 29 | 4 | 150< |
| 13 | 30 | 4 | 145 |
| 14 | 32 | 5 | 115 |
| 15 | 35 | 5 | 130 |
| 16 | 38 | 5 | 135 |
| 17 | 39 | 5 | 120 |
| 18 | 43 | 4 | 135 |
| 19 | 46 | 4 | 150< |
| 20 | 49 | 4 | 150< |
| 21 | 50 | 4 | 140 |